



AUSLEGESCHRIFT 1 077 872

R 22969 IVb/39 c

ANMELDETAG: 22. MÄRZ 1958

BEKANNTMACHUNG
DER ANMELDUNG
UND AUSGABE DER
AUSLEGESCHRIFT 17. MÄRZ 1960

1

Bekanntlich lassen sich hochmolekulare Polymethacrylsäureester im Gegensatz zu den entsprechenden Polyacrylaten schwer umsetzen, z. B. verseifen oder umestern, und zwar offenbar wegen einer räumlichen Hinderung durch das α -ständige Methyl. Man hatte sich deshalb lange Zeit damit abgefunden, daß Polymethylmethacrylat gegen Alkalien, Ammoniak oder Alkohole völlig indifferent sei. Durch Wahl geeigneter Umsetzungsbedingungen, vornehmlich durch die Anwendung hoher Temperaturen, gelang es jedoch später, mit den genannten makromolekularen Verbindungen polymeranaloge Reaktionen durchzuführen.

Bei der Umsetzung von Polymethacrylsäuremethylester mit Ammoniak, Ammoniak abspaltenden Verbindungen oder primären Aminen geht man nach der in der USA.- Patentschrift 2 146 209 gegebenen Lehre derart vor, daß das genannte Polymerisat mit Ammoniak, einem primären Amin oder mit Verbindungen, die Ammoniak oder ein Amin abzuspalten vermögen, bei Temperaturen zwischen 140 und 250°C, gegebenenfalls unter Anwendung von Druck, umgesetzt wird. Die Mitverwendung von Lösungs- oder Verdünnungsmitteln ist möglich. Als Beispiele für solche Mittel werden Diäthylenglykol, Äthylenglykol, Xylol, Diphenyl usw. angegeben, Lösungsmittel also, die gegenüber der ablaufenden Reaktion indifferent sind. Die im Beispiel 9 angegebene Mitverwendung einer geringen Menge Wasser (< 1%) als Katalysator ist für den grundsätzlichen Ablauf der Reaktion ohne Bedeutung. Nach den Angaben der Patentschrift entstehen Polymethacrylimide, die laut Beispiel 1 in Formamid, Diäthylenglykol, verdünntem wäßrigem Alkali und verdünntem Ammoniak löslich sind. Aus der alkalischen Lösung kann das Umsetzungsprodukt durch Ansäuern ausgefällt werden. Auf die Tatsache, daß die nach dem bekannten Verfahren entstehenden Produkte in wäßrigem Ammoniak löslich sind, sei im Hinblick auf die nachstehenden Ausführungen besonders hingewiesen.

Es wurde nun gefunden, daß sich Polymethylmethacrylat mit wäßrigem Ammoniak bei Temperaturen zwischen 180 und 300°C und dem sich bei dieser Temperatur jeweils einstellenden Druck zu Produkten umsetzen läßt, die mit den gemäß der USA.- Patentschrift 2 146 209 erhältlichen polymeren Verbindungen nicht identisch sind. Es entstehen nach dem neuen Verfahren nämlich Produkte, die in verdünntem wäßrigem Ammoniak unlöslich sind, die jedoch in Dimethylformamid oder konzentrierter Ameisensäure gelöst und aus solchen Lösungen z. B. zu Filmen verarbeitet werden können. Diese sind bis etwa 230°C formbeständig. Das mit Hilfe des beschriebenen Verfahrens gewonnene Produkt kann bei

Verfahren zur Herstellung
Stickstoff enthaltender Derivate
der Polymethacrylsäure

Anmelder:

Röhm & Haas G. m. b. H.,
Darmstadt, Mainzer Str. 42Dr. Klaus Tessmar, Darmstadt,
ist als Erfinder genannt worden

2

etwa 250°C zu einem festen Kunststoff verpreßt werden.

Mit besonderem Vorteil läßt man die Umsetzung von Polymethylmethacrylat mit Ammoniak in der wäßrigen Lösung eines Elektrolyten, z. B. Kaliumchlorid oder Ammoniumsulfat, verlaufen. Das bei diesem Vorgehen erhaltene Endprodukt läßt sich besonders gut filtrieren, auswaschen und trocknen. Die elektrolythaltige Mutterlauge kann zu einem neuen Ansatz verwendet werden.

Der Stickstoffgehalt der erhaltenen polymeren Verbindungen beträgt im Mittel 6,5 bis 8,5%.

Über den Aufbau der erfindungsgemäß hergestellten Produkte gibt ihr Verhalten gegenüber Alkalien Aufschluß. Läßt man nämlich z. B. wäßrige Natronlauge oder Kalkmilch bei erhöhter Temperatur, z. B. 100 bis 150°C, einwirken, so wird nur der kleinere Teil des Stickstoffs durch Verseifung abgespalten. Daraus ist zu schließen, daß sich bei der Einwirkung von wäßrigem Ammoniak auf Polymethylmethacrylat eine polymere Verbindung gebildet hat, die zum Teil amid- bzw. ammoniumsalzartig und zum größeren Teil imidartig gebundenen Stickstoff enthält.

Durch die Abänderung des bekannten Verfahrens zur Umsetzung von Polymethylmethacrylat derart, daß man an Stelle von Ammoniak bzw. eines Amins und eines inerten Lösungs- oder Verdünnungsmittels wäßriges Ammoniak auf das Polymerisat einwirken läßt, erhält man überraschenderweise Produkte, die sich von den nach dem bekannten Verfahren herstellbaren Verbindungen deutlich unterscheiden.

Es wurde bereits vorgeschlagen, Polymethacrylsäuremethylester der alkalischen Hydrolyse bei gleichzeitiger Anwesenheit von Ammoniak zu unterwerfen. Bei diesem Vorgehen erhält man stickstoffhaltige makromolekulare Verbindungen in Form ihrer wäß-

3
rigen Lösungen. Im Gegensatz dazu kommt man mit Hilfe des neuen Verfahrens unmittelbar zu unlöslichen Festprodukten, die als solche z. B. zur Herstellung von Filmen oder Preßkörpern verwendet oder in andere, z. B. wasserlösliche Produkte übergeführt werden können.

Der Schutz soll nicht auf das beispielhaft beschriebene Vorgehen beschränkt bleiben, sondern soll vielmehr jedes Verfahren umfassen, bei dem Polymethacrylsäuremethylester bzw. zum überwiegenden Anteil aus Methacrylsäuremethylester aufgebaute Mischpolymerisate mit wäbrigem Ammoniak in eine Amid- und Imidgruppen aufweisende makromolekulare Verbindung übergeführt wird.

Beispiel 1

120g Polymethylmethacrylat in Form von Frässpänen aus hochmolekularem Blockpolymerisat ($\eta_{sp}/c=0,65$) 100 g wäbrigem Ammoniak (etwa 35%ig) und 900 g Wasser werden in einem Autoklav 10 Stunden auf 200 bis 220°C erhitzt. Der Druck beträgt dabei 25 bis 30 atü. Nach dem Abkühlen können dem Autoklav 95 g einer festen, pulverisierbaren Masse entnommen werden, die in Wasser und den üblichen organischen Lösungsmitteln unlöslich, in Dimethylformamid oder Ameisensäure jedoch löslich ist. Ihr N-Gehalt beträgt 7,9% (Kjeldahl). Auch in wäbrigem Ammoniak und 0,1 n-Natronlauge ist das Präparat unlöslich.

Beispiel 2

120g Polymethylmethacrylat in Form von Schleifmehl aus Blockpolymerisat ($\eta_{sp}/c=0,6$) werden mit 200 g 35%igem wäbrigem Ammoniak und 450 g Wasser unter starkem Rühren auf 220 bis 230°C erhitzt. Der Druck steigt dabei auf 40 atü. Nach 4,5 Stunden kühlt man ab und erhält eine weiße Dispersion, deren Trockensubstanz durch Sprühtrocknung isoliert werden kann. Sie weist die gleichen chemischen Eigenschaften wie das im Beispiel 1 beschriebene Präparat auf.

Bei einem entsprechenden Versuch mit Polymethylmethacrylatpulver niedrigerer Viskosität ($\eta_{sp}/c=0,12$) erhält man eine ähnliche Dispersion.

Beispiel 3

180 g Polymethylmethacrylat in Form eines Granulats von etwa 3 mm Durchmesser werden mit 150 g wäbrigem Ammoniak (35%ig) und 850 ccm Wasser im Druckgefäß unter Rühren 5 Stunden auf 200°C erhitzt.

Durch Zusatz von 9 g Stearinsäure oder 9 g Dodecylalkohol oder 9 g eines Mischpolymerisates aus Styrol und Methacrylsäure (30:70) als Ammoniumsalz oder 3 g Talkumpulver wird das Reaktionsprodukt in kugeligem, gut filtrierbarer Form erhalten und das Reaktionsgefäß bleibt frei von schwer entfernbaren Polymerisatkrusten.

Beispiel 4

100 g grob zerkleinertes Plattenmaterial aus Polymethylmethacrylat werden in einem Drahtkorb aus V2A-Stahl in einem Druckgefäß, dessen unteres Drittel mit 20%igem wäbrigem Ammoniak gefüllt ist, auf 180°C erhitzt, und zwar so, daß sich das Polymerisat nur im Dampfraum befindet. Nach 3 Stunden wird abgekühlt, zerkleinert und getrocknet. Man erhält ein Pulver, das 8,7% N und 1,14% OCH_3 enthält.

Man erzielt gleichartige Ergebnisse sowohl mit Plattenmaterial aus reinem Polymethylmethacrylat als

auch mit solchem, das bis zu 20% Methylacrylat oder Butylmethacrylat als Comonomeres enthält. Ebenso kann Weichmacher bis zu Mengen von 10% in Polymethylmethacrylat enthalten sein.

Beispiel 5

In Druckgefäße von 10 ccm Inhalt wiegt man je 2 g Polymethylmethacrylat und 35%iges wäbriges Ammoniak ein und erhitzt:

Temperatur °C	Zeit Minuten	% OCH_3 des getrockneten Reaktions- produktes	% N
a) 250	15	28,3	0,77
	30	1,5	6,98
	60	0,3	8,25
b) 275	10	28,0	0,25
	20	3,44	6,97

Beispiel 6

2,5 kg eines Granulats von Polymethylmethacrylat ($\eta_{sp}/c=1,07$) vom Durchmesser 3 bis 6 mm werden in einem 20-l-Autoklav aus V2A-Stahl unter Rühren mit 0,55 kg Ammoniak (berechnet auf 100% NH_3), 8,00 kg Wasser und 2,00 kg Kaliumchlorid 5 Stunden auf 210°C erhitzt. Dabei stellt sich ein Druck von 27 bis 28 atü ein. Nach dem Abkühlen wird das schwach gequollene, gummiartige Granulat abgesaugt, kurz mit Wasser gewaschen und getrocknet. Die Mutterlauge kann zu einem neuen Ansatz verwendet werden.

Beispiel 7

In einer Förderschnecke, die auf 260 bis 270°C geheizt wird, drückt man zu Polymethylmethacrylat (η_{sp}/c etwa 0,4 bis 0,6) etwa nach dem ersten Drittel der Länge der Schnecke unter einem Druck von 80 bis 120 atü ein Gemisch aus NH_3 und H_2O (80:20) zu. Das Ammoniak wird aufgenommen, und am Mundstück der Schnecke tritt ein schaumiger Strang aus, der nach dem Trocknen in Dimethylformamid löslich ist.

Beispiel 8

In einem Rührautoklav von 2 l Inhalt werden 400 g Polymethylmethacrylat ($\eta_{sp}/c=0,85$, Granulat von 1 bis 3 mm Durchmesser) mit 200 g 30%igem wäbrigem Ammoniak, 700 g Wasser und 100 g Ammoniumsulfat 7 Stunden auf 200°C erhitzt. Das äußerlich unveränderte Granulat wird abgesaugt, mit Wasser gewaschen und im Vakuum bei 60°C getrocknet. $N=7,45\%$; $\eta_{sp}/c=0,35$ (bei 40°C in einem Gemisch von 95 Teilen Dimethylformamid mit 5 Teilen Ameisensäure).

Das Pulver kann bei 250°C und einem Druck von 100 kg/cm² verpreßt werden. Die Platten haben folgende mechanische Eigenschaften:

Schlagzähigkeit (Dynstat) ..	13,9 kg/cm ²
Biegefestigkeit (Dynstat) ...	1037 kg/cm ²
Wärmeformbeständigkeit ...	200°C

Beispiel 9

400 g gemahlene Polymethylmethacrylat werden mit 89,3 g 33,6%igem Ammoniak, 600 g Wasser und 150 g Kaliumchlorid in einem 2-l-Rührautoklav während einer Stunde auf 195°C erwärmt. Dann werden im Verlauf von 3 Stunden 174 g 33,6%iges Ammoniak mit Hilfe einer Bosch-Einspritzpumpe in den

5

Autoklav gedrückt und das Gemisch noch weitere 4 Stunden bei 190 bis 192°C gerührt. Das Reaktionsprodukt hat die Form des ursprünglich eingesetzten Polymerisats behalten, enthält jedoch Stickstoff und ist löslich in Dimethylformamid ($\eta_{sp/c} = 0,6$, gemessen in einem Gemisch von 95 Teilen Dimethylformamid mit 5 Teilen Ameisensäure). Der Stickstoffgehalt des getrockneten Reaktionsproduktes beträgt 7,0%.

PATENTANSPRÜCHE:

1. Verfahren zur Herstellung Stickstoff enthaltender Derivate der Polymethacrylsäure aus

6

Polymethylmethacrylat bzw. aus zum überwiegen- den Teil aus Methacrylsäuremethylester aufge- bauten Mischpolymerisaten durch Umsetzung mit Ammoniak, dadurch gekennzeichnet, daß auf Poly- methylmethacrylat wäßriges Ammoniak bei Tem- peraturen von 180 bis 300°C unter Druck zur Ein- wirkung kommt.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekenn- zeichnet, daß die genannte Umsetzung in Gegen- wart eines Elektrolyten durchgeführt wird.

In Betracht gezogene Druckschriften:
USA.-Patentschrift Nr. 2 146 209.

THIS PAGE BLANK (USPTO)